

PAT-NO: JP406168624A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06168624 A  
TITLE: FERROELECTRIC THIN FILM ELEMENT  
PUBN-DATE: June 14, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ANDO, AKIRA

HASE, KIYOSHI

KIKKO, TOSHIHIKO

YONEDA, YASUNOBU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MURATA MFG CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04341448

APPL-DATE: November 27, 1992

INT-CL (IPC): H01B003/00, H01L027/108 , H01L041/08 ,  
H03H009/17

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a ferroelectric thin film element, which can prevent the depolarization of the spontaneous polarization due to a pyroelectric load or the like and which has an excellent symmetric hysteresis curve.

CONSTITUTION: A PLZT thin film 4 is formed on a Pt electrode 3, which is formed on an MgO substrate 2, by the CVD method. An MnO thin film is formed thereon, and this MnO thin film is heated to diffuse Mn is

a grain boundary of  
the PLZT thin film 4, and an electric resistivity of the  
grain boundary 4b is  
set smaller than that of the inside of crystalline 4a. Pt  
electrodes 5 are  
formed on the surface of the thin film 4.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-168624

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/00		F 9059-5G		
H 0 1 L 27/108				
41/08				
		7210-4M	H 0 1 L 27/ 10	3 2 5 J
		9274-4M	41/ 08	Z

審査請求 未請求 請求項の数7(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-341448

(22)出願日 平成4年(1992)11月27日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 安藤 陽

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72)発明者 長谷 喜代司

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72)発明者 橘▲高▼ 敏彦

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 中野 雅房

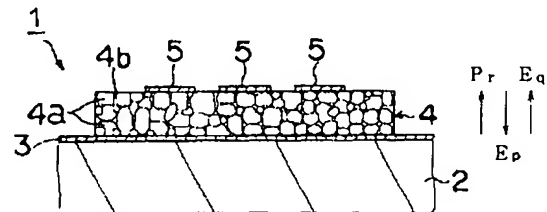
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強誘電体薄膜素子

(57)【要約】

【目的】 焦電荷等による自発分極の減極を防止でき、且つヒステリシス曲線の対称性の良い強誘電体薄膜素子を提供する。

【構成】 MgO基板2に形成したPt電極3上にCVD法によってPLZT薄膜4を形成する。この上にMnO<sub>2</sub>薄膜を形成し、加熱してMnをPLZT薄膜4の粒界に拡散させ、粒界4bの電気抵抗率を結晶粒4aの内部よりも小さくする。薄膜4の表面にはPt電極5を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶粒の粒界における電気抵抗率が結晶粒内の電気抵抗率よりも低い多結晶強誘電体を使用したことを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項2】 前記多結晶強誘電体は、Pbを含むペロブスカイト型の結晶系を持つ材料からなることを特徴とする請求項1に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項3】 前記ペロブスカイト型の結晶系を持つ材料は、少なくともその組成内に5価以上の価数を取り得る遷移金属元素を含むことを特徴とする請求項2に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項4】 前記ペロブスカイト型の結晶系を持つ材料は、少なくともその組成内にイットリウム、ビスマス、又はランタノイド系の元素のうちいずれかを含むことを特徴とする請求項2に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項5】 前記多結晶強誘電体は、 $MnO_2$ に換算して0.005~0.9重量%のMnを含有することを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項6】 前記Mnは、前記多結晶強誘電体の粒界に存在することを特徴とする請求項5に記載の強誘電体薄膜素子。

【請求項7】 前記Mnは、前記多結晶強誘電体の結晶粒内よりも高濃度に粒界に存在することを特徴とする請求項5又は6に記載の強誘電体薄膜素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は強誘電体薄膜素子に関する。具体的にいうと、本発明は、圧電素子、電気光学素子、強誘電体メモリ素子など、強誘電体の異方性や自発分極による伸縮や変位、自発分極の分極方向の反転を積極的に利用した強誘電体薄膜素子に関する。

## 【0002】

【背景技術とその問題点】PZT等のPb系ペロブスカイト型強誘電体の薄膜にLa等をドーピングすることによって電気抵抗を高め、漏れ電流を小さくした強誘電体薄膜素子が製作され、その自発分極を利用した種々の用途において実用に供せられつつある。

【0003】しかしながら、Laがドーピングされて薄膜の電気抵抗が高くなると、電荷（自由電子）の移動が妨げられるため、急激な温度変化等により発生した焦電電荷により自発分極と反対の方向に電界が発生し、強誘電体の自発分極の値が著しく減少するという問題があった。図5(a)(b)(c)は、この焦電電荷発生メカニズムを示す説明図であって、図5(a)は強誘電体31に分極処理を施した後の状態を示しており、強誘電体31内の双極子32が一定方向に整列して自発分極Prを生じている。このとき、分極した双極子32による表面電荷を打ち消すよう、強誘電体31の内部（結晶格子）の表面層には電荷33が生じている。いま、強誘電体3

1に熱衝撃等が加わって高温状態になると、双極子32の大きさが減少するが、電荷33は移動しにくく応答性が悪いので、図5(b)に示すように、自発分極Prが小さくなり、電荷33が過剰になる。こうして表面層の電荷33が過剰になると、空中電荷やイオン等が電荷33に引き付けられて強誘電体31の表面に吸着され、焦電電荷34となる。この後、再び強誘電体31の温度がもとのように低下すると、図5(c)に示すように再び自発分極Prが回復するが、強誘電体31の表面に付着している焦電電荷34は直ぐには放電されないで、焦電電荷34によって自発分極Prの方向と反対方向の電場Epを生じさせる。この焦電電荷34によって発生する電界（反分極場）Epは、自発分極Prと反対方向を向いているため、自発分極Prを減少させるように作用している。こうして、自発分極が減少させられると、自発分極に伴って生じる種々の現象等を利用しようとする強誘電体薄膜素子においては、その特性や信頼性が低下することになる。

【0004】この反分極場Epを小さくするためには、薄膜の電気抵抗を下げた電荷の移動を容易にしてやれば、焦電電荷に引き付けられて電荷が移動し、移動した電荷によって発生する電界によって焦電電荷による反分極場を打ち消すことができることが知られている。このため、薄膜にFe、Cr、Mn等をドーピングすることにより、反分極場Epを打ち消すことができる程度に薄膜の電気抵抗を小さくすることがよく行なわれているが、これらの元素（ドーパント）をドーピングすると、薄膜中に空間電荷を導入することになるため、強誘電体のヒステリシス曲線が非対称となる。具体的にいえば、ヒステリシス曲線から求められる正側、負側の2つの抗電界強度の絶対値の大きい方の値が小さい方の値の2倍以上の値となっていた。このため、強誘電体メモリ等のように対称性の良好なヒステリシス曲線が求められる用途には利用することが困難であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、叙上の従来例の欠点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、焦電電荷等に起因する電界による自発分極の減少を小さく抑えることができ、且つヒステリシス曲線の対称性の良好な強誘電体薄膜素子を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の強誘電体薄膜素子は、結晶粒の粒界における電気抵抗率が結晶粒内の電気抵抗率よりも低い多結晶強誘電体を使用したことを特徴としている。

【0007】上記強誘電体薄膜素子においては、前記多結晶強誘電体がPbを含むペロブスカイト型の結晶系を持つ材料から形成されていてもよい。このペロブスカイト型の結晶系を持つ材料には、さらに、少なくともその

組成内に5価以上の価数を取り得る遷移金属元素を含ませてもよい。また、このペロブスカイト型の結晶系を持つ材料には、イットリウム、ビスマス又はランタノイド系の元素のうちいずれかを含ませてもよい。

【0008】また、上記強誘電体薄膜素子においては、 $\text{MnO}_2$ に換算して0.005～0.9重量%のMnを多結晶強誘電体に含有させてもよい。このMnは、多結晶強誘電体の粒界に存在させるのが好ましく、結晶粒内よりも高濃度に粒界にMnを存在させるとよい。

【0009】

【作用】本発明にあっては、結晶粒の粒界における電気抵抗率を小さくしているため、急激な温度変化等により焦電電荷が発生すると、電荷が粒界を通過して移動し、焦電電荷に引き付けられる。焦電電荷に引き付けられた電荷は、焦電電荷と極性が逆であるから、焦電電荷に引き付けられた電荷によって発生する電界により焦電電荷の電界を打ち消すことができる。この結果、強誘電体に自発分極と逆向きの電界が働くことがなくなり、強誘電体の自発分極の大きさが減少するのを防止することができる。

【0010】また、結晶粒の外側の粒界において電気抵抗率を低くしているため、結晶粒の内部においては電気抵抗率を大きく保つことができる。このため、電気抵抗を下げるためのFe等のドーパントを結晶粒内にドーピングする必要がなく、結晶粒内に空間電荷が発生する恐れがない。このため、Fe等のドーパントを結晶粒内にドーピングしている従来例のように、ヒステリシス曲線の対称性が悪くなりやすい。

【0011】

【実施例】図1は本発明による強誘電体薄膜素子の一例を模式的に表わした断面図である。この強誘電体薄膜素子1においては、基板2の上の全面に電極3を設け、この全面電極3の上に多結晶強誘電体からなる薄膜4を形成してあり、多結晶強誘電体薄膜4の上に複数の部分電極5を設けている。

【0012】多結晶強誘電体からなる薄膜4は、Pbを含むペロブスカイト型の結晶系を持つ材料、例えばPLZT等からなり、多数の結晶粒4aと粒界4bとからなっている。特に、薄膜4を構成するペロブスカイト型の結晶系を持つ材料としては、少なくともその組成内に、5価以上の価数を取り得る遷移金属元素を含むものや、イットリウム、ビスマス、あるいはランタノイド系の元素のうちいずれかを含むものが好ましい。

【0013】また、この多結晶強誘電体からなる薄膜4においては、Mn、Fe、Cr等の元素をドーピングすることにより、粒界4bの電気抵抗率が結晶粒4a内の電気抵抗率よりも低くなるようにしている。つまり、ドーピングされたMn、Fe、Cr等の元素は、多結晶強誘電体の粒界4bにのみ存在しているか、あるいは、結晶粒4a内よりも高濃度に粒界4bに存在しており、粒界4bを

通って電荷が移動し易くなっている。

【0014】しかして、いま、図1に示すようにPrの方向に自発分極を有する強誘電体薄膜素子1に、熱衝撃等によって焦電電荷が発生し、焦電電荷によって自発分極Prと反対向きの電界Epが発生したとする。このとき、焦電電荷によって引き付けられた自由電荷が、電気抵抗の小さな粒界4bを通過して薄膜4の上面と下面間を移動し、焦電電荷を消滅させる。あるいは、焦電電荷によって引き付けられた電荷によって発生する電界Eqは、自発分極Prと同じ方向で、焦電電荷による電界Epと大きさが等しいから、焦電電荷の電界Epを打ち消す。この結果、自発分極Prと反対向きの電界によって自発分極Prの大きさが減少することを防止できる。

【0015】しかも、薄膜の微細構造をコントロールすることによって結晶粒4aの内部の電気抵抗よりも粒界4bの電気抵抗を低くしているため、薄膜4にMn、Fe、Cr等のドーパントをドーピングしても結晶粒4aの内部の物性が影響を受けにくく、特に、これらのドーパントによって結晶粒4aの内部に空間電荷が発生しにくく、強誘電体薄膜素子1のヒステリシス曲線の対称性が損われにくくなる。この結果、焦電電荷による電界を打ち消すようにした従来例では、ヒステリシス曲線から求められる正側、負側の2つの抗電界強度の絶対値の大きい方の値が小さい方の値の2倍以上となる非対称性を示すのに対し、本発明によれば、ヒステリシス曲線から求められる正側、負側の2つの抗電界強度の絶対値の大きい方の値が小さい方の値の2倍よりも小さくでき、好ましい場合には、ほとんど等しい値となるようにできる。したがって、本発明によれば、焦電電荷による自発分極の減極を防止できると共に対称なヒステリシス曲線を示す強誘電体薄膜素子を製作することができる。

【0016】上記元素のドーピング量としては、例えばMnの場合には、 $\text{MnO}_2$ に換算して0.005～0.9重量%の範囲内が好ましい。Mnの含有量が0.005重量%より少ないと、焦電電荷による電界を打ち消す効果が十分に得られず、0.9重量%よりも多いと、結晶粒4a内に空間電荷が発生してヒステリシス曲線が非対称になる恐れがある。

【0017】また、この強誘電体薄膜素子の具体的用途については特に限定されるものでなく、圧電素子や電気光学素子、強誘電体メモリ、その他の素子に用いることができる。

【0018】具体的実施例

本発明の効果を確認するため、実施例及び従来例の試料を作製し、おのおの温度衝撃試験による自発分極Prの値の変化及び強誘電性ヒステリシス曲線の測定結果を調べた。

【0019】(試料の作製) まず、以下のようにして図1の素子と同様な構造の強誘電体薄膜素子(実施例)を作製した。以下この強誘電体薄膜素子1の作製方法を説

明する(図1の強誘電体薄膜素子に対応する構成には、図1と同じ符号を付す)。スパッタ法によりMgO基板2上にPt電極3を1000Å形成した。次に、化学気相堆積(CVD)法によって基板温度600℃、堆積時間2時間の条件で膜厚1μmのPLZT薄膜4を形成した。このPLZT薄膜4中のPb/La比は98/2、Ti/Zr比は49/51とした。

【0020】次いで、シクロペンタジエニル系の有機Mn化合物の蒸気を供給し、PLZT薄膜4の表面に酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)薄膜を形成した。次いで、基板温度を1000℃に加熱し、MnをPLZT薄膜4中に拡散させた。Mn量はMnO<sub>2</sub>に換算して0.1重量%とした。最後に、PLZT薄膜4の表面に必要な数のPt電極5を形成して実施例の強誘電体薄膜素子1を完成した。なお、PLZT薄膜4の構造を調べたところ、PLZT薄膜4は多数の結晶粒4aからなる多結晶状態にあり、その粒界4bにMnが多く拡散していることがわかった。

【0021】また、温度衝撃試験による自発分極Prの変化の測定に用いる比較用の試料(従来例1)として同様な構造の強誘電体薄膜素子においてPLZT薄膜の表面に酸化マンガン薄膜を形成せず、PLZT薄膜中にMnを拡散させない強誘電体薄膜素子を作製した。

【0022】また、強誘電性ヒステリシス曲線の測定に用いる比較用の試料(従来例2)として、上述のようにしてPLZT薄膜中にMnを拡散させるのではなく、従来のように原料粉末にMnを単純に添加してPLZT薄膜の組成を変更した強誘電体薄膜素子も作製した。この場合、Mnの添加量はMnO<sub>2</sub>に換算すると、0.5重量%であった。

【0023】(温度衝撃試験による自発分極Prの変化の測定) Mnを拡散させた実施例の強誘電体薄膜素子とMnを拡散させなかった従来例1の強誘電体薄膜素子のそれぞれの電極間に30kV/cmの電界を印加して電極間のPLZT薄膜を分極させ、その自発分極Prを測定した。次に、これらの強誘電体薄膜素子を290℃の恒温槽に10分間入れた後、取り出して自然放冷によって室温まで冷却させる方法で、温度衝撃試験を行った。冷却させた後、再度、各強誘電体薄膜素子の自発分極Prを測定した。

【0024】この測定結果を図2に示す。Mnを拡散させた実施例の強誘電体薄膜素子の自発分極Prを○印で、Mnを拡散させなかった従来例1の強誘電体薄膜素子の自発分極Prを△印で示す。従来例1の強誘電体薄膜素子の自発分極Prは温度衝撃試験の前後で約32μcoul/cm<sup>2</sup>から約10μcoul/cm<sup>2</sup>へと著しく減少したが、Mnの拡散を行った実施例の強誘電体薄膜素子では自発分極Prは温度衝撃試験の前後で約38μcoul/cm

<sup>2</sup>から約33μcoul/cm<sup>2</sup>へと若干減少するだけでほとんど差のないことがわかる。

【0025】(強誘電性ヒステリシス曲線の測定) 上述の方法でMnをPLZT薄膜に拡散させた実施例の強誘電体薄膜素子と、従来の方法でMnをPLZT薄膜に単純に添加した従来例2の強誘電体薄膜素子の強誘電性ヒステリシス曲線を測定した。

【0026】本実施例の強誘電体薄膜素子においては、得られたヒステリシス曲線は、図3に示すように、正側と負側とで対称な形状のループであった。つまり、正側の抗電界強度Ec<sup>+</sup>の絶対値と負側の抗電界強度Ec<sup>-</sup>の絶対値が等しかった。これに対し、Mnを単純に添加した従来例2の強誘電性薄膜素子においては、得られたヒステリシス曲線は、図4に示すように、非対称な形状のループとなった。つまり、正側の抗電界強度Ec<sup>+</sup>の絶対値が負側の抗電界強度Ec<sup>-</sup>の2倍以上であった。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、強誘電体薄膜素子の自発分極の値が、温度変化等の環境の変化によって減少するのを防止できる。しかも、重要なヒステリシス曲線の対称性が損われにくい。したがって、環境変化に対して安定で、信頼性の高い強誘電体薄膜素子を得ることができる。

【0028】特に、対称性の良いヒステリシス曲線が必要な用途、例えば強誘電体メモリ素子に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による強誘電体薄膜素子の構造を示す断面図である。

【図2】実施例の強誘電体薄膜素子とPLZT薄膜中にMnを拡散させなかった強誘電体薄膜素子の自発分極の大きさの温度衝撃試験による変化を比較する比較図である。

【図3】実施例の強誘電性ヒステリシス曲線を示す図である。

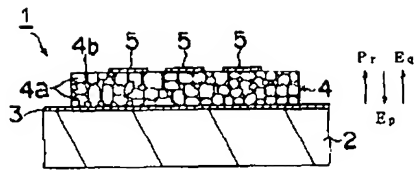
【図4】PLZT薄膜中に従来の方法でMnを単純に添加した強誘電体薄膜素子のヒステリシス曲線を示す図である。

【図5】(a)(b)(c)は強誘電体薄膜素子の自発分極の減少のメカニズムを示す説明図である。

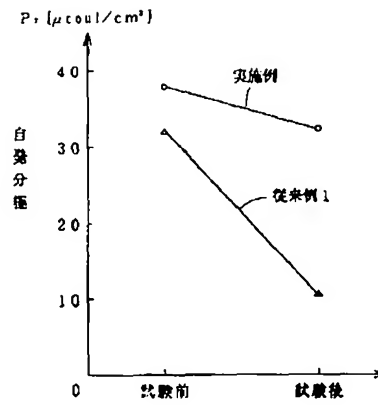
【符号の説明】

- 1 強誘電体薄膜素子
- 2 基板(MgO基板)
- 3, 5 電極(Pt電極)
- 4 強誘電体薄膜(PLZT薄膜)
- 4a 結晶粒
- 4b 粒界

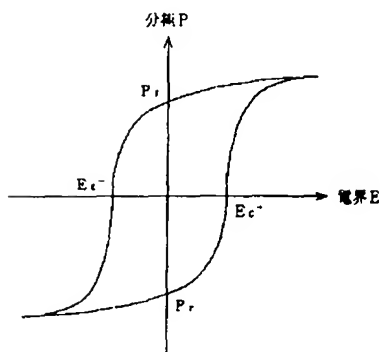
【図1】



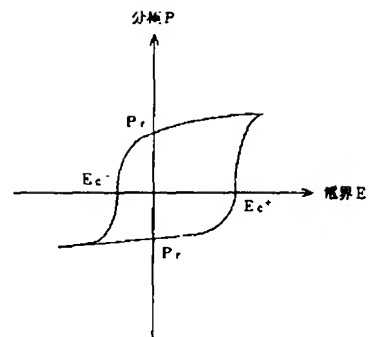
【図2】



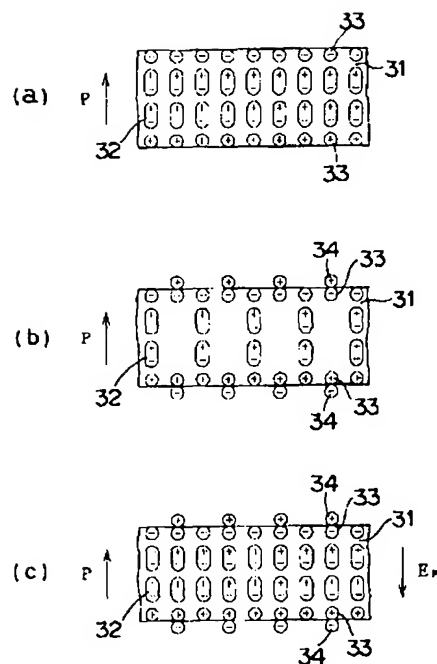
【図3】



【図4】



【図5】




---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>  
// H 0 3 H 9/17

識別記号 庁内整理番号  
8221-5 J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 米田 康信  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内